JP1193335A

Publication Title:

NOVEL CELLULOSIC POROUS MEMBRANE

Abstract:

Abstract of JP 1193335

(A) Translate this text PURPOSE:To provide the above porous membrane composed of uniform microfibrils interlocked with each other in the form of net, having high intramolecular hydrogen bond property, low influence upon human body and excellent mechanical strength and useful as ultrafiltration membrane, blood dialysis membrane, etc. CONSTITUTION: The objective porous membrane has a cellulose I crystal system having an intramolecular hydrogen bond property Hb of >=80% (estimated from a solid 13C-NMR peak originated form C4 carbon of glucopyranose ring constituting a cellulose skeleton) and a polymerization degree of >=800. The membrane is constructed of cellulose microfibrils having diameter of 1.5-10nm and interlocked with each other in the form of net. The average pore diameter of the membrane is <=3,000nm (measured by water flow-rate method) and the porosity Pr is 50-93%.; Preferably, membrane dvnamic modulus the is >=7.8X10<9> of (100-Pr)<-1>dyne/cm<2> at 30 deg.C and a measuring frequency of 110Hz and the peak temperature Tmax of the mechanical loss tangent tandelta is >=210 deg.C.

Courtesy of http://v3.espacenet.com

(19) 日本国特許庁(JP)

平1-193335 ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

⑤Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

43公開 平成1年(1989)8月3日

C 08 J 9/28 B 01 D 13/04 CEP 8517-4F B - 7824 - 4D

未請求 請求項の数 2 (全8頁) 審査請求

69発明の名称

新規セルロース系多孔膜

願 昭63-17259 ② 特

願 昭63(1988) 1月29日 22出

島 72)発 明者 岡

邦彦

大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内 大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

由 紀 子 明者 松田 @発

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

旭化成工業株式会社 勿出 願 人

外3名

個代 理 人 弁理士 青 木

> 明 細

1. 発明の名称

新規セルロース系多孔膜

2. 特許請求の範囲

1. セルロースの骨格を形成するグルコピラノ - ス環の C ₄ 炭素に由来する固体 1 3 C - NMR ピ ークから評価され分子内水素結合性の程度 Hb が 80%以上で、かつ、重合度が800以上である セルロース I 型結晶系を有し、直径 1.5~10nm のセルロースミクロフィブリルが網目状に交絡し て構成される多孔膜であって、水流速法で測定さ れる平均孔径が3000 nm以下で、かつ、空孔率 Prが50~93%であることを特徴とするセルロ ース系多孔膜。

2. 測定周波数 1 1 0 Hz に おける 3 0 C の動的 弾性率が 7.8 × 10⁹ (100 - Pr)⁻¹ dyne/cm²以 上であり、かつ、力学的損失正接 tan 8のピーク温 度 Tmax が210℃以上である請求 1 記載のセルロ ース多孔膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、分子内水素結合性が格段に高いため に屈曲強度や湿潤時の寸法安定性が飛躍的に優れ、 セルロース I 型の結晶型を有する直径 1.3~10nm のセルロースミクロフィブリルが網目状に交絡し て構成される多孔膜に関する。本発明の多孔膜は それ自体で液体または気体混合物中の目的とする 成分の分離除去および濃縮に有用であるばかりで なく、その優れた機械的性質の故に他の高分子を **流布する基材膜としての利用価値がある。**

[従来の技術と発明が解決しよりとする課題] 従来セルロースの多孔膜は、セルロースを溶媒 **に溶解し、このドープに非溶媒である第3成分を** 添加しドープ全体をミクロ相分離状態にして押し 出し流延後、非溶媒中で凝固せしめるか、セルロ - スドープに用いた溶媒に溶解する第3成分を混 合溶解しセルロースと第3成分両者の非溶媒中に 押し出して凝固後、第3成分のみを溶出する溶媒

で処理するか、該ドープをセルロースに対しては 非溶媒でかつ第3成分には溶媒として作用する媒 体中に押し出して製膜するか、容易にセルロース に再生しりるセルロース誘導体について上記のセ ルロース多孔膜の製造法と同様の過程を経た後、 該誘導体をセルロースに再生する処理を行うこと によって製造されてきた。これらの方法で得られ るセルロース多孔膜はいわゆる再生セルロース膜 といわれ、セルロースⅡ4型の結晶型を有する部 分といわゆる無定型部分とから成るものである。 又製品膜の重合度も最大で800位で多くの場合 300以下である。従って、従来の多孔膜は機械 的強度、特に屈曲強度に難点がある。一般に湿式 法にて製膜する場合、孔の形成はポリマー、溶媒、 非溶媒の組合せによって決定される臨界点でのポ リマー濃度とポリマーの溶媒中での初濃度との大 小関係で理論的に決ってしまり。いずれにしても、 相分離した高分子 濃厚相中のポリマーの 2 次粒子 が連結してその間に孔を形成するか、高分子希薄 相が高分子濃厚相の海につつまれてそのまま孔と

[課題を解決するための手段]

本発明の前述の目的はセルロースの骨格を形成 するグルコピラノース環の C』 炭素に由来する固 体13C-NMRピークから評価され分子内水素結 合性の程度 Hb が80 %以上で、かつ、重合度が 800以上であるセルロースⅠ型結晶系を有し、 直径 1.5~10 nmのセルロースミクロフィブリル が網目状に交絡して構成される多孔膜であって、 水流速法で測定される平均孔径が3000nm以下 で、かつ、空孔率が50~93%であることを特え 徴とする新規セルロース多孔膜によって達成され る。特に、測定周波数110Hz における30Cの 動的弾性率が 7.8 × 10⁹(100-Pr)⁻¹ dyne/cm² 以上であり、かつ、力学的損失正接 tandのピーク 温度 Tmax が 2 1 0 C 以上であると好ましい。 ここ で、Pr、はあとで定義される多孔膜の空孔率であ る。一方分子内水素結合性の程度 Hb は、通常、分 子配列の規則性を表すもので80%以上で極めて 優れた機械特性を与える必要条件となる。この値 は従来の再生セルロース膜ではその製法上到底到

本発明は、酢酸菌培養過程で副生物として排摂されるセルロースを高分子主成分としてなるゲル 状物を適宜処理して、機械的強度の高い、均一な 構造物からなる新規な多孔膜を提供することを目 的とする。

建困難な値であって、この点からも後述する生合成セルロースの利用が有利となる。 Hb はセルロースの 利用が有利となる。 Hb はセルロースの 骨格を形成するグルコピラノース環の C4 炭素に由来する大路 2 本の固体 1 3 C - NMRピーク発度比から以下のように評価される。図1に本発明の代表的多孔膜 A と従来の再生セルロース多孔膜 B の固体 1 3 C - NMRスペクトルを示し、これを用いて Hb の評価法をが成する 以来に由来 トルの記号はグルコース環を構成する 以来に由来 トル B に示す様に、大路シャープなピーク(図中斜線部)とアウル素結合性を反映しての様となった。以下の様は斜線部領域の面積比率で表され、以下の様に定義される。

Hb = 100×(C₄ℓ/(C₄h+C₄ℓ))

ここで、C₄h、C₄ℓはそれぞれシャープなピーク

およびプロードなピークの面積強度である。この

図からも明らかなように、本発明の多孔膜は従来
の膜に比べ徳めて分子内水素結合性が高い。

一方、重合度も機械特性の向上に不可欠であっ て、800以上であれば光や酸素による劣化に対 する耐久性も満足される。この必須条件も生合成 セルロースの利用によって達成される。一般に、 セルロースの最終製品で重合度800以上の物は 珍しく、最終製品の原料としての木材パルプ、綿 リンターの一部に800以上の物が在る程度であ る。セルロースの重合度はそのカドキセン溶液中 の25℃での粘度から決定した粘度平均重合度を 用いた。その測定方法を詳述すると、試薬特級の エチレンジアミン9009を蒸留水24149に、 混合液を0℃に保ちながら徐々に加え、更に、試 薬特級の酸化カドミウム3189を上記混合液に 0℃に保ち、攪拌しながら、2~3時間かけて徐 々に混合し、-15℃で一昼夜静置し、この上澄 液950mlにエチレンシアミン60ml、蒸留水 155 ml、カセイソーダ149を加え、カドキセ ン原液とする。多孔膜から分離したセルロースを 6℃以下に保ちながらカドキセン原液に溶解し、 使用したカドキセン原液と同体積の蒸留水で希釈

よって基本的に制約されるものである。即ち、平 均孔径3000 nm 以上の多孔膜では孔の均一性に 欠点を有し有用な分離膜素材とすることは難しい。 本質的に本発明のセルロース多孔膜はミクロフィ ナリルが網目状に交絡している層状構造を持つの で孔径の低いところは膜厚を大きくすることによ っていくらでも調製できる。しかし、本発明の多 孔膜が分離用膜として有効に機能するためには 0.2nm以上であることが望ましい。本発明の多孔 膜は空孔率が高くても機械的強度の優れたものが 得られる特徴を有する。空孔率93%以上の多孔 膜は極度に機械的特性(形態維持性)の損傷を招 き、また、孔の均一性も保証できない。空孔率の 低い膜は本質的にはいくらでも製造可能であるが、 分離膜としての有効な機能を果たすためには平均 孔径と関連して50%以上が好ましい。

ここでいう空孔率は以下の様にして決定される。 即ち、多孔膜を60.2 mHg 下で6時間乾燥し、一 定表面積を持つ膜に切断し、その厚みを厚み計に て30個所を測定し平均厚を求め、膜の見かけ体 し、その溶液中のセルロース濃度を c(9/cc)とする。水の落下秒数が20℃で約80~120秒のウベローデ型粘度計で測定した、25℃におけるセルロース/カドキセン溶液を蒸留水で2倍希釈した液の落下秒数を to とし、〔7〕=1im{(t/to-1)/c}で定義される極限粘度数を、Brown、Wikstromの粘度式(Euro・Polym・J・,1、1(1966)に記載)〔7〕=3.85×10⁻²×Mマ^{0.76}に代入して得た粘度平均分子量 Mv を、162で除した値を粘度平均重合度とした。極限粘度数の決定に当たっては、粘度の濃度依存性に関する経験則を用いて、濃度一点での落下秒数の値から、以下の二次方程式の解として求めても良い。

ck (カ)² + (カ) -
$$\mathbf{v} = 0$$

但し、 $\mathbf{v} = (t/to - 1)/c$
k = 0.08361 \mathbf{v} +0.2061

本発明の多孔膜としての特性は水流速法で測定 される平均孔径が3000 nm以下で、かつ、空孔 率Prが50~93 %であるが、これらは製造法に

積 V_a を算出し、その重量Wを秤量、多孔膜中の構成成分(セルロース、セルロース関連物質、酢酸菌等)の平均比重を 1.5621 g/cm^{-3} と仮定して、以下の式より算出する。

 $\mathbf{Pr} = (\mathbf{1} - \mathbf{W} / (\mathbf{V_a} \times 1.5621)) \times 100$ セルロースと蛋白の比率は別途用意した既知重量の多孔膜から蛋白をアルカリにて除去してたのちの多孔膜重量から決定できる。

水流速法による平均孔径(D)は一定面積の平膜を通過する水の流出量を時間および差圧の関数として測定し、以下の式から算出した。

D (nm) = 2.0 ×
$$\frac{V \cdot T \cdot \mu}{\Delta P \cdot A \cdot Pr}$$

V :流出量 (ml / min)

T : 膜 厚 (μm)

4P:圧力差(mHg)

A : 膜面積 (m²)

Pr :空孔率

μ :水の粘性率 (cP)

本発明のセルロース多孔膜の内でも特に優れた

機械強度を示すものは測定周波数110Hz における30℃の動的弾性率が7.8×10⁹(100-Pr)⁻¹ dyne/cm² 以上であり、かつ、力学的損失正接tan 8のピーク温度Tmax が210℃以上である。一般に、公知のセルロース多孔膜では動的弾性率は10⁹dyne/cm² のオーダーを示すのは極めて稀であり、Tmax は260℃以上である。つまり、本発明のセルロース多孔膜は、比較的低いTmax をもつわりに極めて高い弾性率を持つ特徴がある。低い平均のTmax は蛋白等が多孔膜中に存在することも原因する。

本発明のセルロース多孔膜は以下のような方法 で作成される。即ち、先ず、第一段階として、セ ルロース生産南、例えば、酢酸菌(アセトバクタ ー・アセチ・サブスピーシス・キシリナム

(Acetobacter aceti subsp. xylinum)

IF013693を炭素源及び窒素源等を加えた培地内で培養し、培養過程で培地内に代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを作成する。第2段階として、このようにして得られた水性ゲル

行った。得られたセルロース多孔膜は、Hb 8 6.1 %,重合度 9 7 2 , 膜厚 2 4.5 μm, 水流速平均孔 径 2 8.4 nm, 空孔率 6 3.7 %の構造を呈した。

このセルロース多孔膜の引っ張り強度を東洋ポールドウィン社製テンシロンにより測定すると、 乾燥状態で 4 6 2 7 kg/cm² であった。

このセルロース多孔膜の構造を走査型電子顕微 鏡で観察し、第2図(a)(表面層)、第2図(b)(中間層)、第2図(c)(裏面層)に示す。

第2図に示すように、このセルロース多孔膜は 表面層、中間層、裏面層とも約8nmのミクロフィ プリルがこうらくした均一な構造であった。

比較例として、セルロースリンターを公知の方法で調製した銅アンモニア溶液中に 6wt% の濃度で溶解、严過脱泡後、ガラス板上に流延し、アセトン50wt%/アンモニア0.56wt%/水49.44wt%の混合溶液(凝固剤)中で凝固せしめ、2wt%の硫酸水溶液で再生し水洗しセルロース多孔膜を作成した。得られたセルロース多孔膜は、Hb2.3%,膜厚44.4μm,水流速平均孔径26.8 nm,空

を多孔膜に成形する。最も簡単な方法は該水性ケルを洗浄またはせずに加圧成形し、洗浄またはせずに ずに乾燥することによって製造する。

〔寒施例〕

以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれに限定されるのものではない。

実施例1

グリセロール3 wt%, 酵母エキス0.3 wt%, ペプトン1 wt%, NaOH 0.2 wt%, リン酸水素ニナトニウム0.1 4 wt%, クエン酸0.0 3 5 wt% (pH 6.2)の複合培地を200 ml 三角フラスコに入れ、通気性シリコン栓をした後、蒸気波菌(181℃, 20 min)をかけた。しかる後波菌雰囲気下で酢酸菌Acetobacter xylinum IF 013693の種母を植え付け、27℃で静置培養させた。

2週間培養を行った後、培地表面に生成した代 謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水 洗せずに有機溶媒(メタノール)中に浸漬後、加 圧成形し、成形後水洗する。しかる後凍結乾燥を

孔率 5 9.9 % の構造を呈した。

このセルロース多孔膜の引っ張り強度を上記と 同様の方法で測定した結果は、 2678 kg/cm^2 で あった。

さらに、この比較例のセルロース多孔膜の表面層、中間層、裏面層を前記実施例1と同様の方法で観察した結果を第3図(a),第3図(b),第3図(c)に示す。第3図に示すように、比較例のセルロース多孔膜は表面層、中間層、裏面層の構造が大きく変化している。

両者を比較すると、本発明の多孔膜は比較例と 比べて、膜厚方向でのそれぞれの孔の構造が極め て均一であることが判る。

また、本発明の多孔膜の引っ張り強度は、比較 例に対し1.73倍もあり、取り扱いが容易で破損 することが少ない。

実施例2

プドウ糖 1 wt%, 酵母エキス 0.3 wt%, ペプトン 1 wt%, NaOH 0.2 wt%, リン酸ニナトニウム 0.1 4 wt%, クエン酸 0.0 3 5 wt% (pH 6.8) の複合

培地を実施例1と同様の方法で、減 閣・植え付け・ 培養を行った。

1週間後培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗浄後、有機溶媒(メタノール)中に浸漬させ加圧成形し、真空 乾燥させた。

得られたセルロース多孔膜は、Hb 8 3 %, 重合度 1 4 8 3 , 水流速平均孔径 1 2.1 nm , 空孔率 7 0.7 %, 膜厚 2 8.5 μm , 弾性率 7.9×10 9 (100-Pr)⁻¹ , Tmax 2 1 5 ℃ , 引っ張り強度 4 8 6 0 kg/cm² を示した。

この多孔膜を円形(直径 4.8 cm)に打ち抜き、ミリポア製ステンレスフィルターホールダーに装着し、その状態で严過前に蒸気放菌し、その後PBSで多孔膜内部を洗浄した。大腸南ファージがx 174(IF 0 2 0 0 0 9、ウイルス径 2 5 nm)を含む原液 1 1 ml(1.3 × 10⁸ PFU/ml)を注入し、圧力 2 0 0 mm Hg の一定圧力下でほぼ静止状態で严過し、严液 5 mlを得た。严液 1 ml 中のファージ濃度をプラーク法で定量したが、ファージは確認され

m²: · hr·mHg であるのに対し、本発明の多孔膜 の严過速度は、19.44ml/m²· hr·mHgと非常に効 率が良いことがわかる。

寒施例3

実施例2と同様の方法で培養し、3日から3週間培養した後、培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗浄、加圧成形し自然乾燥させた。

これらのセルロース多孔膜は、表 1 に示した構造特性を呈した。 以下余白

なかった。従って、以下の式によって定義されるファージ阻止係数(ø) は 8.8 以上であった。

 $\phi = - \log(N/N_0)$

N₀: デ過しようとする水溶液単位体積当りのファ - シの数 (PFU /ml)

N: 膜を透過した デ過単位 体積 当りのファージの 数 (PFU /ml)

比較例としてセルロースリンターを公知の方法で調製した銅アンモニア溶液中に 6.8 wtのの 濃度で溶解、 戸過脱泡後、 ガラス板上に流延し、 アセトン 5 0 wtの/アンモニア 0.5 wtの/水 44.5 wtのの混合溶液(凝固剤)中で凝固せしめ、 2.3 wtのの硫酸水溶液で再生し水洗しセルロース多孔膜を作成した。

得られたセルロース多孔膜は、H b·2.5%,膜厚 6 8.9 μm,水流速平均孔径 1 1.8 nm ,空孔率 4 7.3 %,引っ張り強度 2 8 6 3 kg/cm² の構造を呈した。

同様にこの多孔膜のφを求めると、8.8以上を示したが、比較例の多孔膜の严過速度が、13.02ml/

表 1 培養日数を変化させた時のセルロース多孔膜の構造特性

培養日数 (日)	3	1 0	2 1
Нь (%)	9 2	8 9	8 5
重合度		1 4 7 8	1511	1469
水流速平均孔径(nm	水流速平均孔径(nm)		1 0.9	5.2
空孔率 (%)	8 9.8	7 8.2	6 9.7
膜厚(μm)	1 7.2	4 0.1	4 7.8
動的弹性率/10 ⁹ (1	動的弹性率/109(100-			
Pr)-1 (dyne/	$Pr)^{-1}(dyne/cm^2)$			8.0
T max (C)	215	216	217

表1に示すとおり、培養時間を変化させることにより、非常に制御しにくい孔径のコントロール が容易にできる。

さらに、これらの孔径範囲において、空孔率が 89 %を達成した多孔膜は、本発明者の知る限り、 現在までに存在しない。

このことは、本発明の多孔膜が従来の膜に比べ、

透過速度を増大させ、さらに効率の良い膜である といえる。

実施例4

プドウ糖 0.01~10 wt%、ペプトン 0.1~3 wt%, NaOH 0.2 wt%,リン酸ニナトリウム 0.14 wt%,クエン酸 0.035 wt%(pH 6.6)の複合培地を実施例 1 と同様の方法で、波蘭・植え付け・培養を行った。

10日後培地表面に生成した代謝副産物セルロースを主成分とする水性ゲルを水洗浄後、凍結乾燥させた。

これらのセルロース多孔膜は、表 2 に示した構造特性を示した。

表 2 培地組成を変化させた時の セルロース多孔膜の構造特性

プドウ	糖濃度	(%)	0.01	0.40	3.0 0	10.00
ペプト	ン濃度	(%)	0.50	0.50	1.0 0	0.10
水流速平	4均孔径	(nm)	2897	1134	128	167
空孔	率	(%)	9 2.4	8 4. 5	7 2.3	7 4.9
膜	厚	(µm)	8 8.2	7 8.3	5 6.2	5 4.7

して示すグラフであり、

第2図は本発明の代表的多孔膜の一例の構造を 示す電子顕微鏡写真であり、

第2図(a)は表面層、

第2図(b)は中間層、

第2図(c)は裏面層で示す写真であり、

第3図は比較例の多孔膜の構造を示す電子顕微 鏡写真であり、

第3図(a) は表面層。

第3図(b)は中間層、

第3図(c)は裏面層を示す写真である。

特許 出願人

旭化成工業株式会社

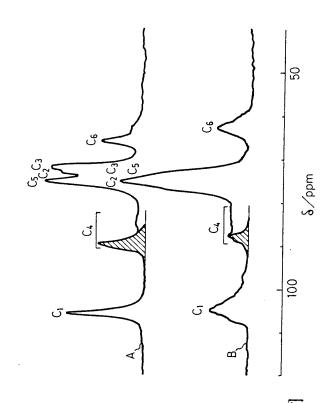
特許出願代理人

弁埋士 青 木 朗 弁理士 石 HH. 37 弁理士 Ш 昭 之 弁理士 西 山 雅 也

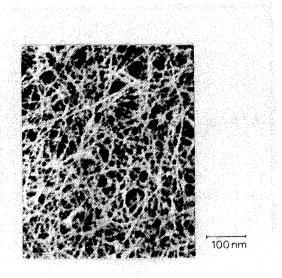
[発明の効果]

4. 図面の簡単は説明

第1図は本発明の代表的多孔膜の周体13C-NMRスペクトル(A)を従来の再生セルロース多孔膜の固体13C-NMRスペクトル(B)と比較

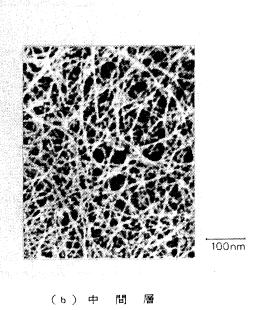


% 1 図

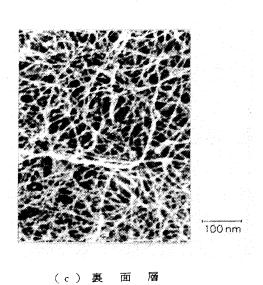


(a)表面層

第 2 図



第 2 国



第 2 図

(a)表 面 層 第 3 図



(b)中間層

手 続 補 正 書(方式)

昭和63年5月 // 日 7. 補正の内容

特許庁長官 小川 邦 夫 股

上中部,同时提出

- 1. 事件の表示
 - 昭和63年特許願第017259号
- 2. 発明の名称

新規セルロース系多孔膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (003)旭化成工業株式会社

4. 代 理 人

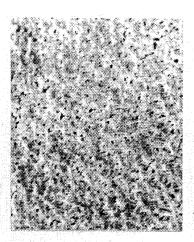
住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 電話 504-0721 氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗

(外3名)

5. 補正命令の日付

昭和63年4月26日(発送日)





(c) 裏 面 層

第 3 🗒

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の概

明細書の第21頁第2行目記載の「代表的 …一例の構造を」を『代表的な多孔膜の各層 における繊維の形状を』に補正する.

以上